



(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

la post-réticulation du copolymère fluoré pendant ou après la formation d'un revêtement dudit copolymère fluoré sur un substrat; et 0 à 25 parties en poids d'au moins un monomère (VII): R¹, R² = H ou l'un des deux = H et l'autre = alkyle en C₁-C₄; A = enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou de soufre et/ou d'azote; R_f = radical perfluoré à chaîne droite ou ramifiée, en C₂-C₂₀; R³, R⁶, R⁸, R¹² = H ou -CH₃; R⁴, R⁵, R⁷, R⁹, R¹⁰ = H, alkyle en C₁-C₁₈, benzyle ou hydroxyéthyle; X¹⁰, X²⁰ = anion monovalent; R¹¹ = alkylcarboxylate, alkyléther ou alkyle en C₁-C₁₈; m = 0 ou 1; R¹³ = alkylène en C₁-C₆ pouvant être substitué par au moins un hal; m = 0 ou entier de 1 à 11, bornes incluses; R¹⁴ = alkyle en C₁-C₃₂ pouvant être substitué par au moins un hal, ou cycloalkyle pouvant être substitué par au moins un hal; R¹⁵ = H ou alkyle en C₁-C₄; A² = alkylène, linéaire ou ramifié, en C₁-C₄; R¹⁶, R¹⁷ = H, alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₁₈ ou hydroxyéthyle ou benzle, ou R¹⁶ et R¹⁷ ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle.

NOUVEAUX COPOLYMÈRES FLUORÉS, LEUR UTILISATION POUR LE REVÊTEMENT ET L'IMPRÉGNATION DE SUBSTRATS, ET LES SUBSTRATS AINSI TRAITÉS.

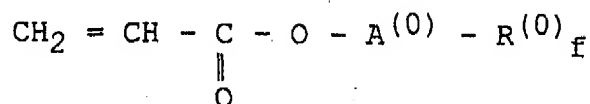
La présente invention a pour objet de nouveaux copolymères fluorés et leur utilisation pour le revêtement et l'imprégnation de substrats divers tels que textiles, cuirs, bois, non-tissés, métaux, béton et, plus particulièrement, papiers et articles similaires ainsi que le textile, dans le but de les rendre oléophobes et hydrophobes. Elle concerne également les substrats ainsi traités.

Pour atteindre ce but, de nombreux dérivés fluorés cationiques ont déjà été proposés sous trois types de présentation :

- (1) sous forme de latex ou émulsion (dispersion dans l'eau de particules de polymère stabilisées par des tensio-actifs) ;
- (2) sous forme de solution dans un mélange eau/solvant ; ou
- (3) sous forme de dispersion aqueuse après élimination de solvant dans la présentation (2).

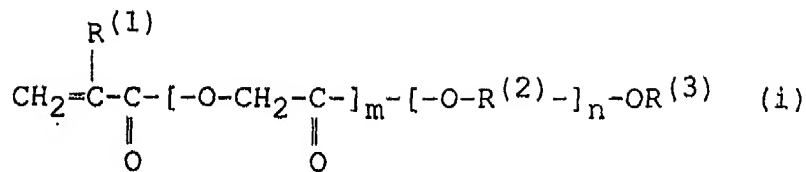
Le brevet européen EP-B-0 234 601 enseigne ainsi des copolymères fluorés cationiques ayant une présentation sous forme de latex ou émulsion, et obtenus par copolymérisation de :

- (a) 60 à 80% en poids d'un acrylate fluoré monomère de formule :



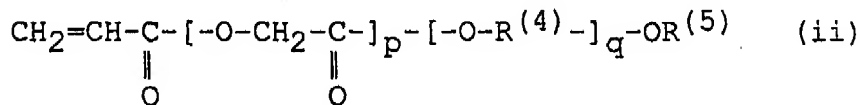
dans laquelle :

- $\text{R}^{(0)}_{\text{f}}$ est un radical perfluoré aliphatique ayant de 3 à 20 atomes de carbone ; et
 - $\text{A}^{(0)}$ est un enchaînement bivalent ;
- (b) 1 à 30% en poids de :
 - (i) un (méth)acrylate d'alkyle ou d'alcoxyalkyle monomère de formule (i):



dans laquelle :

- R⁽¹⁾ est H ou méthyle ;
 - R⁽²⁾ est un groupe alkylène en C₁-C₆, les groupes R⁽²⁾ étant identiques ou différents ;
 - R⁽³⁾ est un groupe alkyle ou cycloalkyle en C₁-C₂₀ ;
 - m vaut 0 ou 1 ; et
 - n vaut 0 à 10, sous réserve que lorsque n vaut 0, R⁽³⁾ est un groupe alkyle ou cycloalkyle en C₁-C₁₆ ; ou
- (ii) un acrylate d'alkyle ou d'alcoxyalkyle halogéné monomère de formule (ii) :



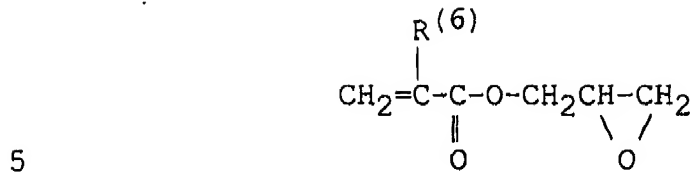
dans laquelle :

- R⁽⁴⁾ est un groupe alkylène ou halogénoalkylène en C₁-C₆, les groupes R⁽⁴⁾ étant identiques ou différents ;
- R⁽⁵⁾ est un groupe alkyle, cycloalkyle, halogénoalkyle ou halogénocycloalkyle en C₁-C₂₀ ;

au moins un groupe R⁽⁴⁾ ou R⁽⁵⁾ contenant un atome d'halogène ;

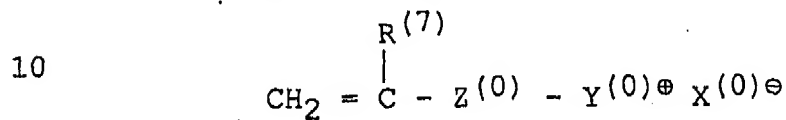
- p vaut 0 ou 1 ; et
- q vaut 0 à 10, sous réserve que lorsque q vaut 0, R⁽⁵⁾ est un groupe halogénoalkyle ou halogéno-cycloalkyle en C₁-C₁₆ ;

(c) 2 à 15% en poids (lorsque le copolymère comprend des motifs provenant du monomère (i)) ou 1 à 15% en poids (lorsque le copolymère comprend des motifs provenant du monomère (ii)) d'un monomère de formule :



dans laquelle R⁽⁶⁾ est H ou méthyle ;

(d) 1 à 6% en poids d'un monomère cationique de formule :



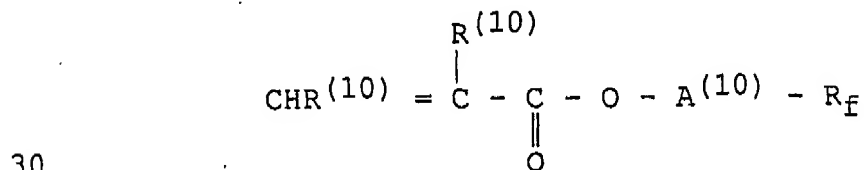
dans laquelle :

- R⁽⁷⁾ représente H ou méthyle ;
- 15 - Z⁽⁰⁾ est un groupe divalent électro-accepteur qui active la polymérisation radicalaire ;
- Y^{(0)⊕} est un groupe monovalent cationique ; et
- X^{(0)⊖} est un anion ; et

(e) 0 à 20% en poids de chlorure de vinylidène.

20 La demande internationale WO 98/23657 traite des copolymères fluorés cationiques ayant une présentation sous forme de solution dans un mélange eau / solvant (N-vinyl pyrrolidone) obtenus par copolymérisation de :

25 (a) 50 à 92% en poids d'un ou plusieurs monomères polyfluorés de formule générale :

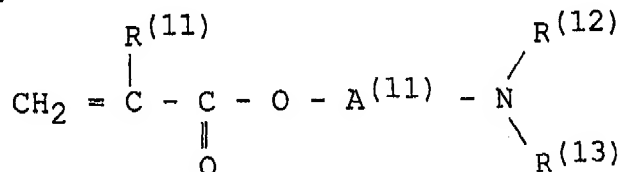


dans laquelle :

- A⁽¹⁰⁾ représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre et/ou d'azote ;
- 35 - l'un des symboles R⁽¹⁰⁾ représente un atome d'hydrogène et l'autre un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ; et

- R_F représente un radical perfluoré à chaîne droite ou ramifiée, contenant 2 à 20 atomes de carbone, de préférence 4 à 16 atomes de carbone ;

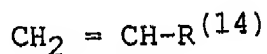
(b) 1 à 25% en poids d'un ou plusieurs monomères de formule générale :



dans laquelle :

- R⁽¹¹⁾ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;
- A⁽¹¹⁾ représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone ; et
- les symboles R⁽¹²⁾ et R⁽¹³⁾, identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 18 atomes de carbone ou un radical hydroxyéthyle ou benzyle, ou R⁽¹²⁾ et R⁽¹³⁾ ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle-1 ;

(c) 1 à 25% en poids d'un dérivé vinylique de formule générale :



dans laquelle R⁽¹⁴⁾ peut être un groupement alkylcarboxylate ou alkyléther contenant de 1 à 18 atomes de carbone ; et

(d) 0 à 10% d'un monomère quelconque autre que les monomères des trois formules précédentes.

La réaction de copolymérisation conduisant aux copolymères fluorés décrits par cette demande internationale est effectuée en solution dans un solvant ou mélange de solvants organique(s) miscible(s) à l'eau, et elle est suivie d'une étape de dilution par une solution aqueuse d'un acide minéral ou organique. Cette étape de dilution est réalisée en présence de peroxyde d'hydrogène, ou est suivie

d'un traitement au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde hydrogène.

Après ladite étape de dilution, il est nécessaire de procéder à une distillation sous vide ou à un balayage avec un gaz inerte, par exemple l'azote, pour éliminer les composés volatils, et obtenir une composition pouvant être commercialisée, et appliquée sur le substrat à traiter.

Les solvants exemplifiés dans cette demande sont, pour l'essentiel, des mélanges à base de N-méthyl-pyrrolidone. Ces solvants, en raison de leur point d'ébullition, ne sont pas complètement éliminés par l'opération de distillation, de sorte qu'il en demeure des quantités importantes dans la composition commerciale.

Cette composition commerciale se présente ainsi sous la forme d'une solution dans un mélange eau / solvant (N-méthyl-pyrrolidone), ce qui lui confère des propriétés de stabilité bien avantageuses pour son transport et son stockage.

Toutefois, pour certaines applications, et notamment pour le traitement de papiers ou articles similaires destinés au domaine de l'emballage des produits alimentaires, la présence de solvant organique susceptible d'entrer en contact avec ces produits alimentaires est un inconvénient en raison des risques pour la santé.

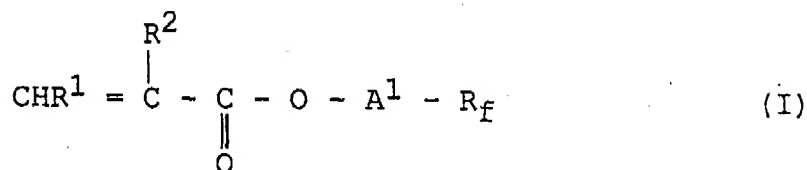
La demande internationale WO 98/23657 mentionne (cf. page 5, lignes 14-15) que l'utilisation de solvants légers permet d'obtenir, après distillation, une composition exempte de solvant organique, c'est-à-dire sous forme de dispersion aqueuse de copolymère.

Les monomères amino tertiaires ou quaternaires utilisés pour la préparation des copolymères cationiques fluorés décrits dans les documents précédentes possèdent un seul groupe amino tertiaire ou un seul groupe amino quaternaire par molécule. Contrairement à ces structures connues, il a maintenant été trouvé que d'autres monomères ayant deux groupes amino tertiaires, ou deux groupes amino quaternaires ou un groupe amino quaternaire associé à un groupes amino tertiaire, peuvent être utilisés pour la

préparation de nouveaux copolymères cationiques fluorés qui confèrent à divers substrats, et notamment au papier et au textile, les mêmes propriétés hydrophobes et oléophobes, et qui peuvent, de plus, se présenter sous forme de compositions aqueuses, notamment sous forme de latex ou émulsion, de dispersion ou sous forme de solution dans un mélange eau/solvant.

La présente invention a donc d'abord pour objet un copolymère cationique fluoré, caractérisé par le fait qu'il est obtenu à partir d'une composition de monomères comprenant, pour 100 parties en poids :

- (A) 5 à 92 parties en poids, en particulier 40 à 90 parties en poids, d'au moins un monomère polyfluoré de formule (I) :

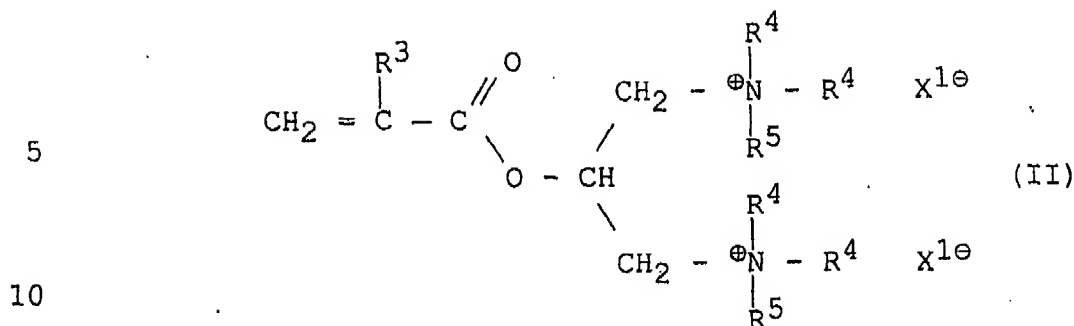


dans laquelle :

- R^1 et R^2 représentent simultanément un atome d'hydrogène ou l'un des deux représente un atome d'hydrogène et l'autre, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- A^1 représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou de soufre et/ou d'azote ; et
- R_f représente un radical perfluoré à chaîne droite ou ramifiée, en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$;

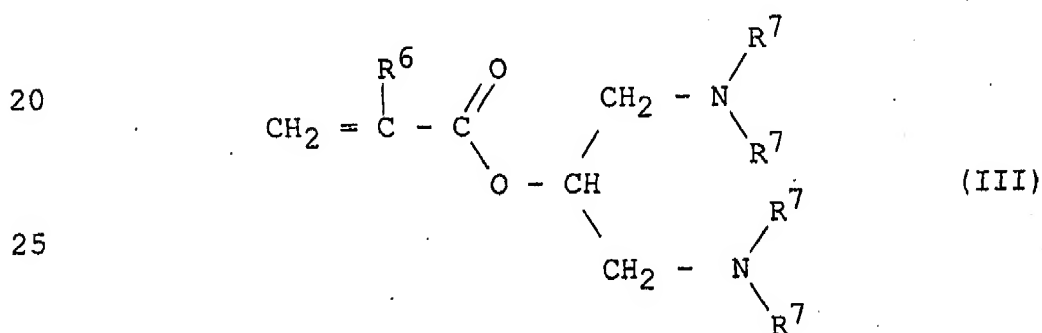
- (B) 0,10 à 25 parties en poids, en particulier 1 à 18 parties en poids, d'au moins un monomère choisi parmi ceux des formules (II), (III) et (IV) suivantes :

7



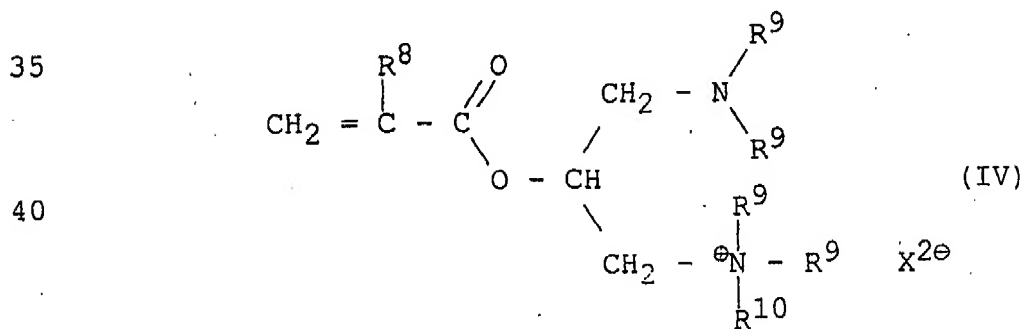
dans laquelle :

- R^3 représente H ou $-CH_3$;
- R^4 et R^5 , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H, alkyle en C_1-C_{18} , benzyle ou hydroxyéthyle ; et
- $X^{1\ominus}$ représente un anion monovalent ;



dans laquelle :

- R⁶ représente H ou -CH₃ ; et
- R⁷ représente H, alkyle en C₁-C₁₈, benzyle ou hydroxyéthyle ;



45 dans laquelle :

- R⁸ représente H ou -CH₃ ;

- R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment hydrogène, alkyle en C_1-C_{18} , benzyle ou hydroxyéthyle ; et
- $X^{2\ominus}$ représente un anion monovalent ;

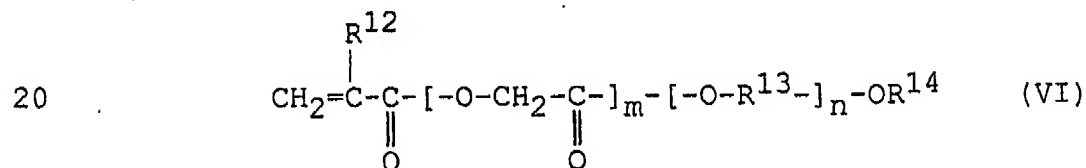
5 (C) 0 à 20 parties en poids, en particulier 1 à 10 parties en poids, d'au moins un monomère anionique ou potentiellement anionique par variation du pH ;

(D) 0 à 25 parties en poids, en particulier 2 à 10 parties en poids, d'au moins un monomère vinylique de formule
10 générale (V) :



dans laquelle R^{11} représente un groupement alkylcarboxylate ou alkyléther, ou alkyle en C_1-C_{18} ;

15 (E) 0 à 60 parties en poids d'au moins un monomère de formule (VI) :

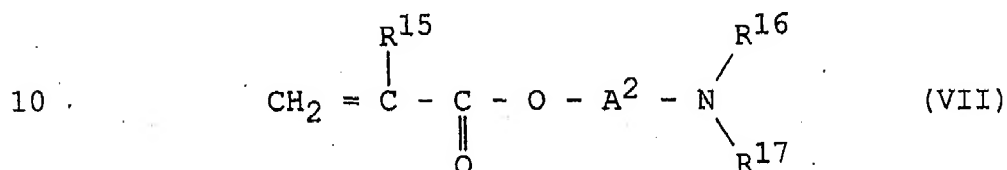


dans laquelle :

- R^{12} représente H ou $-CH_3$;
- 25 - m vaut 0 ou 1 ;
- R^{13} représente un reste alkylène en C_1-C_6 pouvant être substitué par au moins un halogène ;
- m vaut 0 ou est un nombre entier de 1 à 11, bornes incluses ;
- 30 - R^{14} représente un reste alkyle en C_1-C_{32} pouvant être substitué par au moins un halogène, ou un reste cycloalkyle pouvant être substitué par au moins un halogène ;

(F) 0 à 10 parties en poids d'au moins un monomère susceptible d'induire la post-réticulation du copolymère fluoré pendant ou après la formation d'un revêtement dudit copolymère fluoré sur un substrat ; et

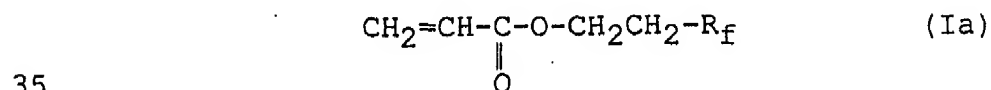
5 (G) 0 à 25 parties en poids d'au moins un monomère de formule générale (VII) :



dans laquelle :

- 15 - R^{15} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;
- A^2 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone ;
- 20 - les symboles R^{16} et R^{17} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 18 atomes de carbone ou un radical hydroxyéthyle ou benzyle, ou R^{16} et R^{17} ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle-1.
- 25

Le ou les monomères (A) de formule (I) sont notamment ceux pour lesquels R_f est un radical perfluoroalkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$. Plus particulièrement, le ou les monomères (A) de formule (I) sont choisis parmi ceux de formule (Ia) :



dans laquelle R_f représente un radical perfluoroalkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$.

Le ou les monomères (B) de formule (II) sont choisis notamment parmi ceux pour lesquels :

- R^3 représente H ;
- R^4 représente $-\text{CH}_3$;
- 5 - R^5 représente $-\text{CH}_3$ ou benzyle ; et
- $X^{1\ominus}$ représente Cl^\ominus .

Le monomère (B) de formule (III) est notamment celui pour lequel :

- R^6 représente H ;
- 10 - R^7 représente $-\text{CH}_3$.

Le ou les monomères (B) de formule (IV) sont notamment choisis parmi ceux pour lesquels :

- R^8 représente H ;
- R^9 représente $-\text{CH}_3$;
- 15 - R^{10} représente $-\text{CH}_3$ ou benzyle ; et
- $X^{2\ominus}$ représente Cl^\ominus .

Dans le cas des copolymères selon l'invention qui sont obtenus en émulsion, on préférera utiliser, comme composé(s) (B), un composé (II) dans lequel $R^3 = \text{H}$; $R^4 =$
20 $-\text{CH}_3$; $R^5 = -\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ et $X^{1\ominus} = \text{Cl}^\ominus$ et/ou un composé (IV) dans lequel $R^8 = \text{H}$; $R^9 = -\text{CH}_3$; $R^{10} = -\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ et $X^{2\ominus} = \text{Cl}^\ominus$.

Dans le cas des copolymères selon l'invention qui sont obtenus en solution, on préférera utiliser, comme
25 composé(s) (B), un composé (III) dans lequel $R^6 = \text{H}$ et $R^7 = -\text{CH}_3$ et/ou un composé (IV) dans lequel $R^8 = \text{H}$; $R^9 = -\text{CH}_3$; $R^{10} = -\text{CH}_3$ ou $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ et $X^{2\ominus} = \text{Cl}^\ominus$.

Le ou les monomères anioniques ou potentiellement anioniques par variation du pH (monomères (C)) sont
30 notamment choisis parmi les acides carboxyliques à insaturation éthylénique et leurs sels, et les monomères sulfonés à insaturation éthylénique et leurs sels.

L'acide carboxylique à insaturation éthylénique est notamment l'acide méthacrylique, et les monomères
35 sulfonés à insaturation éthylénique sont notamment choisis parmi l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropanesulfonique et ses

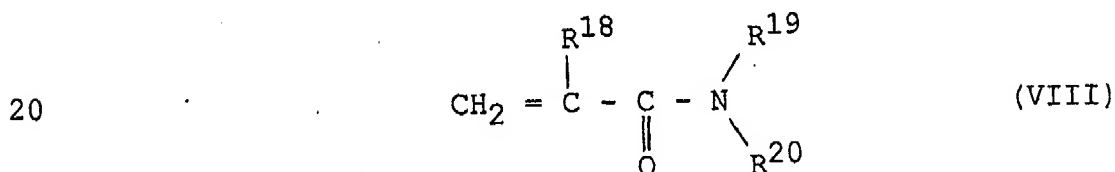
sels. On préfère utiliser l'acide méthacrylique comme monomère (C).

Le monomère (D) est notamment l'acétate de vinyle.

5 Le ou les monomères (E) sont notamment choisis parmi l'acrylate de bénylène, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de méthoxyéthyle et le méthacrylate de méthoxyéthyle.

10 Le ou les monomères (F), pouvant induire la post-réticulation du copolymère pendant ou après la formation du revêtement de copolymère fluoré sur le substrat, sont notamment choisis parmi :

- (F1) les monomères silanés à insaturation éthylénique ;
- (F2) le (méth)acrylate de 2-hydroxy-3-chloropropyle ;
- 15 (F3) les (méth)acrylates à fonction époxy ;
- (F4) les monomères de formule (VIII) :

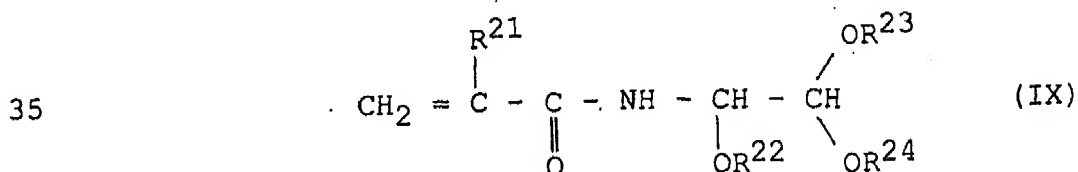


dans laquelle :

- R^{18} représente H ou $-\text{CH}_3$; et
- 25 - R^{19} et R^{20} , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H, alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$ qui comporte éventuellement un ou plusieurs groupes OH, ou (alcoxy en $\text{C}_1\text{-C}_5$)-alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_5$; et

30

(F5) les monomères de formule (IX) :



dans laquelle :

- R^{21} représente H ou $-CH_3$; et
- R^{22} , R^{23} et R^{24} , identiques ou différents, représentent chacun H ou alkyle en C_1-C_4 .

Le monomère (F4) est notamment le N-méthylol-
5 acrylamide.

Le monomère (F5) de formule (IX) est notamment celui pour lequel :

- R^{18} et R^{19} représentent chacun H ; et
- R^{20} et R^{21} représentent chacun $-CH_3$.

10 Le monomère (G) est notamment le méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

En fonction de la présentation finale du polymère, les copolymères fluorés selon la présente invention sont préparés par copolymérisation radicalaire des monomères
15 selon deux techniques de polymérisation, notamment la polymérisation en émulsion (obtention de polymère sous forme de latex ou émulsion) ou la polymérisation en solution (obtention de polymère sous forme de solution dans un mélange eau/solvant ou de dispersion aqueuse après
20 élimination de solvant).

POLYMÉRISATION EN ÉMULSION :

Dans le cas de la polymérisation en émulsion, la mise en oeuvre de la réaction nécessite l'utilisation d'un ou plusieurs solvants organiques miscibles avec l'eau. La
25 présente invention décrit la composition du mélange eau/solvant(s) pouvant conduire à un produit avec un point éclair supérieur à $100^{\circ}C$.

Les solvants organiques sont des composés, au moins partiellement hydrodiluables, tels que le propylène
30 glycol, l'éthylène glycol, l'éthyl glycol, le méthoxypropanol, l'éthylène carbonate, le propylène carbonate, l'éther éthylique de l'éthylène glycol, l'éther méthylique du propylène glycol, la N-méthylpyrrolidone, l'acétone, la méthyl éthyl cétone, l'acide acétique, l'acide

propionique, le tétrahydrofurane, le diacétone alcool, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique, la γ -butyrolactone.

Les quantités à mettre en oeuvre dans le mélange
5 eau/solvant(s) peuvent varier entre 40 et 95% en poids pour l'eau, et de 5 à 60% en poids pour le mélange de solvants.

Sont utilisés, de préférence, les solvants suivants :

- le propylène glycol, la N-méthylpyrrolidone, l'éther
10 méthylique du propylène glycol ou l'acide acétique ; dans ce cas, la polymérisation n'est pas suivie d'une distillation car le mélange de solvants n'induit pas de point éclair entre 0 et 100°C ;
- l'acétone ; le mélange eau/acétone conduit à un point
15 éclair entre 0 et 100°C ; dans ce cas, la distillation se fait jusqu'à élimination du solvant dans l'émulsion.

La copolymérisation en émulsion est réalisée en présence de tensio-actifs cationiques associés ou non à des tensio-actifs non ioniques utilisés à raison de 1 à 10% en
20 poids par rapport au mélange de monomères. La concentration totale des monomères dans le mélange réactionnel (eau/solvant/monomères/tensio-actif) peut aller de 15 à 70% en poids et est, de préférence, comprise entre 30 et 60% en poids.

25 Les masses moléculaires sont réglées à l'aide d'agents de transfert de chaîne, tels que des mercaptans à raison de 0,01 à 0,5% en poids par rapport au mélange de monomères ou par la technique d'introduction des monomères.

La copolymérisation peut être amorcée entre 20 et
30 150°C au moyen d'initiateurs de type peroxyde (comme l'eau oxygénée) ou persel (comme les persulfates) ou du type azo tel que l'acide 4,4' azo bis (cyano-4 pentanoïque) ou le chlorhydrate d'azo-bis (aminidino propane). Ils sont utilisés à raison de 0,1 à 4% en poids par rapport au
35 mélange de monomères.

La quantité de solvant miscible à l'eau à utiliser peut varier dans de larges limites et est généralement comprise entre 10 et 80 parties en poids pour 100 parties du

total des monomères. Pour la mise en émulsion des monomères, on peut éventuellement utiliser des moyens énergiques de mise en émulsion, comme les ultra-sons ou les homogénéiseurs du type Manton-Gaulin.

- 5 L'étape de polymérisation peut être suivie par une étape de distillation de solvant afin d'obtenir une émulsion dans l'eau sans solvant organique.

POLYMERISATION EN SOLUTION :

- 10 Ce type de polymérisation est utilisé pour les copolymères ayant au moins un groupe amino tertiaire qui est quaternisé ou salifié par un acide en fin de polymérisation. La polymérisation en solution est effectuée dans un solvant organique miscible à l'eau ou dans un mélange de tels solvants. De préférence, on choisira un solvant distillable
15 sous forme de mélange avec l'eau pour obtenir un produit sans solvant. Le milieu réactionnel est ensuite dilué à l'eau en présence d'un acide minéral ou organique pour salifier les macromolécules.

- 20 Selon une variante préférée de l'invention, cette étape de dilution est réalisée en présence de peroxyde d'hydrogène, ou est suivie d'un traitement au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

- 25 Comme solvants organiques miscibles à l'eau et distillables en mélange avec l'eau, dans lesquels est effectuée la copolymérisation, on peut mentionner à titre non limitatif des cétones (par exemple, l'acétone, la méthyl éthyl cétone), des alcools (par exemple l'isopropanol), des éthers (par exemple l'éther méthylique).

- 30 Pour la mise en oeuvre de l'invention, on préfère utiliser comme solvant la méthyl isobutyl cétone ou la méthyl éthyl cétone ou un mélange de celles-ci avec l'acétone.

- 35 Comme solvants organiques miscibles à l'eau et non distillables en mélange avec l'eau, dans lesquels est effectuée la copolymérisation, on peut mentionner à titre non limitatif la N-vinyl-pyrrolidone.

La concentration totale des monomères dans le solvant organique ou mélange de solvants organiques peut aller de 15 à 70% en poids et est, de préférence, comprise entre 30 et 60% en poids.

5 La copolymérisation est effectuée en présence d'au moins un amorceur, utilisé à raison de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de monomères. Comme amorceurs, on peut utiliser des peroxydes, tels que le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de succinyle
10 et le perpivalate de tert.-butyle, ou des composés azoïques comme, par exemple, l'azo-2,2'-bis-isobutyronitrile, l'azo-4,4'-bis(cyano-4-pentaoïque) et l'azobis(amidinopropane). L'étape de copolymérisation peut être réalisée à une température allant de 40°C jusqu'au point d'ébullition du
15 mélange réactionnel. De préférence, on opère entre 60 et 90°C.

L'étape de dilution consiste à ajouter à la solution organique du copolymère une solution aqueuse d'un
20 acide minéral ou organique fort ou moyennement fort, c'est-à-dire dont la constante de dissociation ou la première constante de dissociation est supérieure à 10^{-5} .

Comme exemples de tels acides, on peut citer les acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique, nitrique, phosphorique, acétique, formique, propionique ou lactique,
25 mais, de préférence, on utilise l'acide acétique. La quantité de solution aqueuse à utiliser et sa concentration en acide doivent être suffisantes, d'une part, pour salifier complètement les fonctions amine apportées par le (ou les) monomère(s) de formule (III), (IV), (VII) et, d'autre part,
30 pour obtenir une solution finale de copolymère ayant une teneur en matières sèches comprise entre 5 et 30% en poids, de préférence entre 20 et 30% en poids. Pour la salification complète des fonctions amine, la quantité d'acide est avantageusement comprise entre 0 et
35 5 équivalents acide par rapport au(x) monomère(s) de formule (III), (IV), (VII), de préférence entre 1 et 2 équivalents.

La quantité de peroxyde d'hydrogène utilisée est comprise entre 0 et 10% en poids, de préférence de 0,5 à 4%

en poids par rapport au poids total de monomères initial. Le traitement s'effectue entre 25 et 100°C, de préférence de 70 à 85°C.

Ces copolymères fluorés en émulsion ou en solution
5 sont applicables sur différents supports, tels que cuir, non-tissés, matériaux de construction, papier et carton. En particulier, ils peuvent être appliqués sur le textile ou le papier selon différentes techniques (en presse encolleuse ("size-press") ou dans la masse), conférant ainsi au
10 support, sans nécessiter d'adjuvants (séquestrants, agents de rétention, résines de fixation) d'excellentes propriétés hydrophobes et oléophobes.

La présente invention a également pour objet un substrat solide comprenant au moins un copolymère fluoré
15 selon l'invention, tel que défini précédemment.

Comme substrats susceptibles d'être rendus oléophobes et hydrophobes avec les produits selon l'invention, on préfère utiliser le textile ou les papiers, les cartons et les matériaux assimilés. On peut également
20 utiliser d'autres matériaux très divers tels que, par exemple, les articles tissés ou non-tissés à base de cellulose ou de cellulose régénérée, de fibres naturelles, artificielles ou synthétiques comme le coton, l'acétate de cellulose, la laine, la soie, les fibres de polyamide,
25 polyester, polyoléfine, polyuréthane ou polyacrylonitrile, le cuir, les matières plastiques, le verre, le bois, les métaux, la porcelaine, les surfaces peintes. On peut également traiter avec profit les matériaux de construction tels que le béton, la pierre, la brique et les carrelages
30 avec les produits suivant l'invention.

Les compositions comprenant un copolymère fluoré, selon l'invention, sont appliquées principalement diluées en milieu aqueux ou dans un mélange d'eau et de solvants, suivant des techniques connues, par exemple par enduction,
35 imprégnation, immersion, pulvérisation, brossage, foulardage, couchage.

Sur papier, les produits selon l'invention peuvent être appliqués en solution aqueuse soit superficiellement sur le support déjà terminé (de préférence à raison de 0,05 à 0,2% de fluor par rapport au poids de papier), soit dans
5 la masse, c'est-à-dire dans la pâte à papier ou dans la pulpe (de préférence à raison de 0,2 à 0,4% de fluor par rapport au poids de pâte).

Les supports ainsi traités présentent de bonnes propriétés oléophobes et hydrophobes après un simple séchage
10 à température ambiante ou à température élevée, suivi éventuellement d'un traitement thermique pouvant aller, suivant la nature du support, jusqu'à 200°C.

Pour obtenir une bonne fixation des copolymères fluorés selon l'invention sur les substrats sur lesquels ils
15 sont appliqués et pour conférer en plus un effet particulier, il est parfois avantageux de les associer avec certains adjuvants, polymères, produits thermocondensables et catalyseurs susceptibles de favoriser leur réticulation avec le support. Comme tels, on peut citer les condensats
20 ou précondensats d'urée formol ou de mélamine formol, les dérivés époxy comme le diglycidylglycérol, les résines polyamine-épichlorhydrine, le glyoxal et ses dérivés, les alcools polyvinyliques et les amidons cationiques, oxydés et amphotères.

25 Il peut également être avantageux d'associer les copolymères fluorés selon l'invention avec un ou plusieurs tensioactifs non ionique(s) et/ou cationique(s) pour améliorer le mouillage du support. Le poids de ce ou ces tensio-actifs par rapport au poids total de copolymère peut
30 varier de 0 à 100%.

Pour évaluer les performances des substrats traités selon l'invention, on a utilisé les tests suivants :

• TEST D'INGRAISSABILITÉ OU NOMBRE KIT (KIT VALUE)

Ce test, décrit dans Tappi, vol. 50, n° 10,
35 pages 152A et 153A, norme RC 338 et UM 511, permet de

mesurer l'ingraissabilité des substrats par des mélanges d'huile de ricin, de toluène et d'heptane. Ceux-ci contiennent des quantités variables de ces trois produits :

	Nombre Kit	Volume d'huile de ricin	Volume de toluène	Volume d'heptane
5	1	200	0	0
	2	180	10	10
	3	160	20	20
	4	140	30	30
	5	120	40	40
10	6	100	50	50
	7	80	60	60
	8	60	70	70
	9	40	80	80
	10	20	90	90
15	11	0	100	100
	12	0	90	110

Le test consiste à déposer doucement sur le papier traité des gouttes de ces mélanges. On laisse les gouttes sur le papier durant 15 secondes, puis on observe soigneusement l'aspect des papiers ou cartons et on note le mouillage ou la pénétration mis en évidence par un brunissement de la surface. Le nombre correspondant au mélange contenant le pourcentage le plus élevé d'heptane, qui ne pénètre pas ou ne mouille pas le papier, est le Nombre Kit du papier et est considéré comme étant le taux d'oléophobie du papier traité. Plus le Nombre Kit est élevé, meilleure est l'oléophobie du papier.

• TEST DE COBB.

Le test de Cobb [NF EN 20535-ISO 535 (1994)] consiste à mesurer le poids (en g) d'eau absorbée pendant

une minute par un mètre carré de papier supportant une hauteur d'eau d'un centimètre.

• TEST D'OLÉOPHOBIE

Sur certains supports, l'oléophobie a été mesurée
5 suivant la méthode décrite dans "AATCC Technical Manual",
Test Method 118-1972, qui évalue la non-mouillabilité du
substrat par une série de liquides huileux numérotés de 1
à 8 :

- N° 1 : Huile de Vaseline
- 10 - N° 2 : Huile de Vaseline/n-Hexadécane (64/35)
- N° 3 : n-Hexadécane
- N° 4 : n-Tétradécane
- N° 5 : n-Dodécane
- N° 6 : n-Décane
- 15 - N° 7 : n-Octane
- N° 8 : n-Heptane

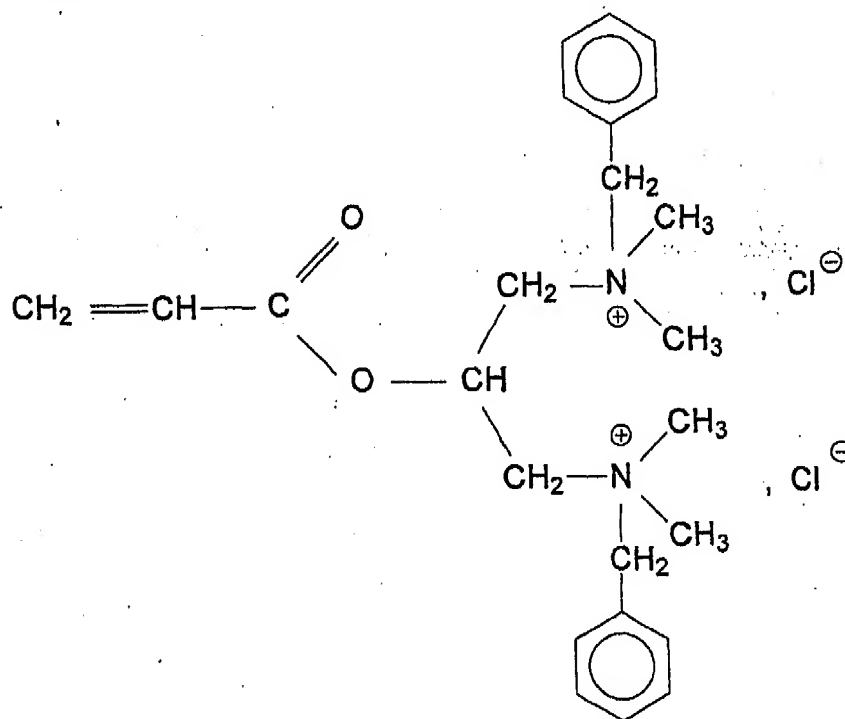
Le test consiste à déposer sur les substrats
traités des gouttes de ces mélanges, puis à observer l'effet
20 de la goutte après 30 secondes de contact. La cotation se
fait en donnant la valeur du numéro de la dernière goutte de
liquide qui n'a pas ni pénétré, ni mouillé le substrat.

• TEST D'HYDROPHOBIE

Ce test dit "spray-test" est entièrement décrit
25 par la norme AATCC 22-1989. Il consiste à verser sur un
tissu traité, fixé sur un support incliné à 45°, 250 ml
d'eau d'un entonnoir muni d'une pomme d'arrosage en une
vingtaine de secondes et d'une hauteur de 15 cm environ. La
lecture du test est visuelle, la cotation allant de 0 (pour
30 un tissu complètement mouillé) à 100 (pour un tissu
complètement sec).

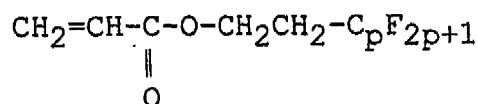
Les Exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Les parties et pourcentages indiqués sont en poids, sauf indication contraire, et l'abréviation suivant a été utilisée :

5 • S-ADAMQUAT 2BZ : composé de formule :



10

Dans les Exemples 1 et 2, on a utilisé un mélange d'acrylates polyfluorés de formule :



15

où p est égal à 8, 10, 12 et 14 dans des rapports respectifs en poids de 63:25:10:2.

EXEMPLE 1

Dans un réacteur de 1000 parties en volume,
20 chauffé par une double enveloppe thermostatée et muni d'une

agitation à ancre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- 383 parties d'eau déminéralisée ;
- 140 parties d'acétone ;
- 5 • 3,75 parties de chlorure de triméthyloléyl-ammonium ;
- 3,43 parties d'un mélange d'alkylphénols oxyéthylénés de HLB 15 ;
- 176,9 parties du mélange d'acrylates polyfluorés défini ci-dessus ;
- 10 • 43,2 parties d'acrylate de méthoxyéthyle ;
- 25 parties de N-méthylolacrylamide à 48% dans l'eau ;
- 12,8 parties d'une solution aqueuse à 75% de S-ADAMQUAT 2BZ ; et
- 0,48 partie de n-dodécylmercaptan.

15 Après inertage à l'azote et chauffage à 70°C, on amorce la polymérisation avec 1,2 partie de chlorhydrate d'azo bis (amidino propane) en solution dans 8 parties d'eau. Après 2 heures de polymérisation à 70°C, on obtient 796 parties d'une émulsion à 30,2 % de taux de
20 matière sèche.

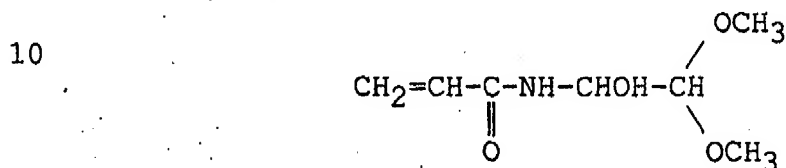
On procède ensuite à la distillation à 90°C de l'acétone, ce qui conduit à un latex à 36% d'extract sec, lequel est ensuite dilué par l'eau pour obtenir une émulsion parfaitement stable à 25% de matières solides. Ce
25 produit ne présente pas de point d'éclair entre 0 et 100°C, en coupe fermée (selon la méthode Setaflash NF.T.300.50).

EXEMPLE 2

Dans un réacteur de 1000 parties en volume, chauffé par une double enveloppe thermostatée et muni d'une
30 agitation à ancre et d'un réfrigérant à reflux, on introduit :

- 257,4 parties d'eau déminéralisée ;
- 91,8 parties d'acétone ;
- 8,98 parties de chlorure de triméthyloléyl-ammonium ;

- 8,22 parties d'un mélange d'alkylphénols oxyéthylénés de HLB 15 ;
- 118,7 parties du mélange d'acrylates polyfluorés défini ci-dessus ;
- 5 • 50,3 parties d'acrylate de béhényle ;
- 5,74 parties de N-méthylolacrylamide à 48% dans l'eau ;
- 7,30 parties de solution à 50% du monomère de formule :



- 2,80 parties de solution aqueuse à 75% de S-ADAMQUAT 2BZ ;
- 15 • 8,45 parties d'acrylate de méthyle ; et
- 0,18 partie de n-dodécylmercaptan.

Après inertage à l'azote et chauffage à 70°C, on amorce la polymérisation avec 0,9 partie de chlorhydrate d'azo bis (amidino propane) en solution dans 9 parties d'eau. Après 2 heures de polymérisation à 70°C, on obtient 573 parties d'une émulsion à 36% de taux de matière sèche.

On procède ensuite à la distillation à 90°C de l'acétone, ce qui conduit à un latex à 40% d'extrait sec, lequel est ensuite dilué par l'eau pour obtenir une émulsion parfaitement stable à 20% de matières solides. Ce produit ne présente pas de point d'éclair entre 0 et 100°C, en coupe fermée (selon la méthode Setaflash NF.T.300.50).

30 EXEMPLE 3

On prépare un bain aqueux de presse encolleuse ("size-press") contenant 16 g/l de l'émulsion obtenue à l'Exemple 1.

Cette composition est appliquée à la presse encolleuse sur un papier composé de pâte blanchie, collé, de

70 g/m². Le taux d'emport est de l'ordre de 70%. Après séchage pendant une minute à 120°C, le papier ainsi traité est stocké pendant 1 jour à température ambiante, puis soumis aux différents tests.

5 Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1 suivant :

TABLEAU 1

TESTS	PAPIER TRAITÉ AVEC LE BAIN	PAPIER NON TRAITÉ
10 NOMBRE KIT COBB (g/m ²)	12 17	0 > 20

Le copolymère cationique fluoré de l'invention confère au papier traité d'excellentes propriétés d'oléophobie et d'hydrophobie.

EXEMPLE 4

15 Un bain de foulardage contenant 20 g/l de l'émulsion obtenue à l'Exemple 2 et 1,5 g/l d'acide acétique dans de l'eau est préparé à température ambiante. Un tissu de polyester est ensuite foulardé dans ce bain, avec un taux d'exprimage de 40%. Après séchage, le tissu est thermofixé
20 pendant une minute à 160°C dans un thermocondenseur de type BENZ.

Le tissu est ensuite testé en hydrophobie et en oléophobie. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2. suivant :

TABLEAU 2

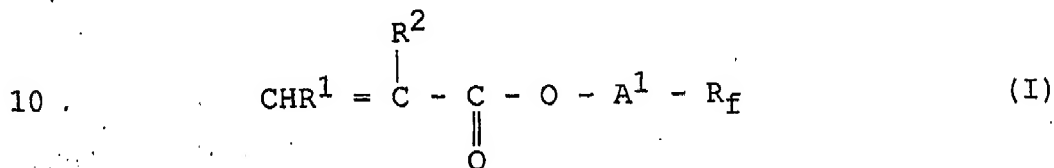
TESTS	TISSU TRAITÉ AVEC LE BAIN	PAPIER NON TRAITÉ
SPRAY-TEST	100	0
OLÉOPHOBIE	5	0

- 5 Le copolymère cationique fluoré de l'invention confère au tissu traité d'excellentes propriétés d'oléophobie et d'hydrophobie.

REVENDICATIONS

1 - Copolymère cationique fluoré, caractérisé par le fait qu'il est obtenu à partir d'une composition de monomères comprenant, pour 100 parties en poids :

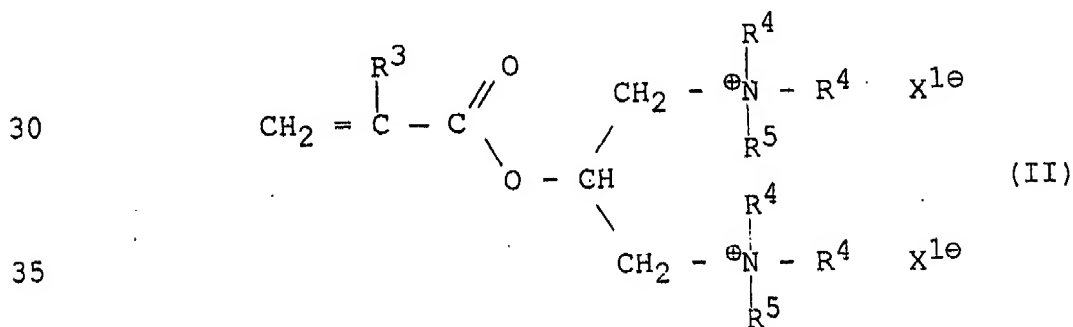
- 5 (A) 5 à 92 parties en poids d'au moins un monomère polyfluoré de formule (I) :



dans laquelle :

- 15 - R^1 et R^2 représentent simultanément un atome d'hydrogène ou l'un des deux représente un atome d'hydrogène et l'autre, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- 20 - A^1 représente un enchaînement bivalent lié à O par un atome de carbone et pouvant comporter un ou plusieurs atomes d'oxygène et/ou de soufre et/ou d'azote ; et
- R_f représente un radical perfluoré à chaîne droite ou ramifiée, en $\text{C}_2\text{-C}_{20}$;

- 25 (B) 0,10 à 25 parties en poids d'au moins un monomère choisi parmi ceux des formules (II), (III) et (IV) suivantes :



dans laquelle :

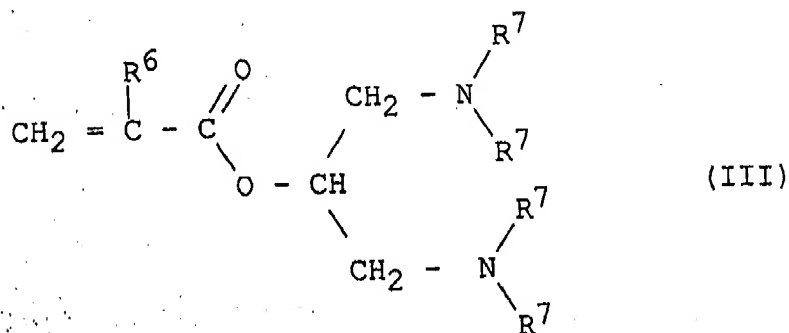
- R^3 représente H ou $-\text{CH}_3$;

- R^4 et R^5 , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H, alkyle en C_1 - C_{18} , benzyle ou hydroxyéthyle ; et
- $X^{1\ominus}$ représente un anion monovalent ;

5

10

15



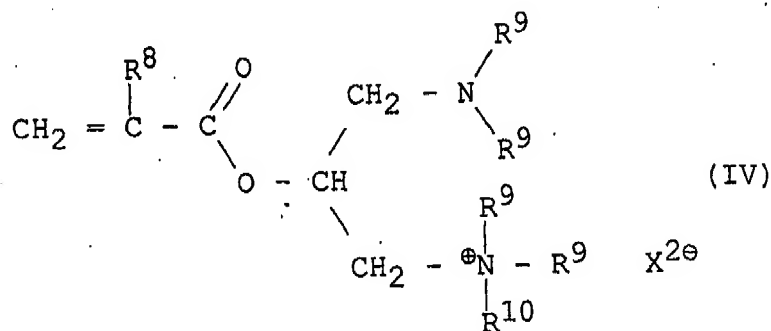
dans laquelle :

20

- R^6 représente H ou $-\text{CH}_3$; et
- R^7 représente H, alkyle en C_1 - C_{18} , benzyle ou hydroxyéthyle ;

25

30



dans laquelle :

35

- R^8 représente H ou $-\text{CH}_3$;
- R^9 et R^{10} , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment hydrogène, alkyle en C_1 - C_{18} , benzyle ou hydroxyéthyle ; et
- $X^{2\ominus}$ représente un anion monovalent ;

40

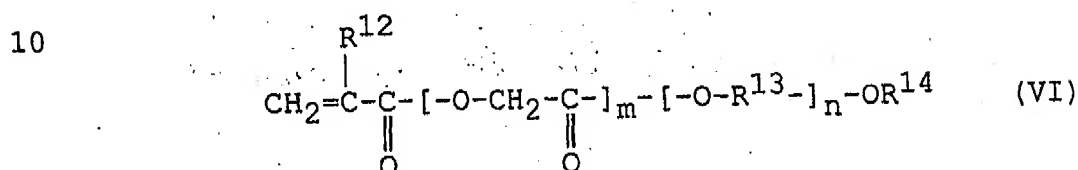
(C) 0 à 20 parties en poids d'au moins un monomère anionique ou potentiellement anionique par variation du pH ;

(D) 0 à 25 parties en poids d'au moins un monomère vinylique de formule générale (V) :



5 dans laquelle R^{11} représente un groupement alkylcarboxylate ou alkyléther, ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{18}$;

(E) 0 à 60 parties en poids d'au moins un monomère de formule (VI) :



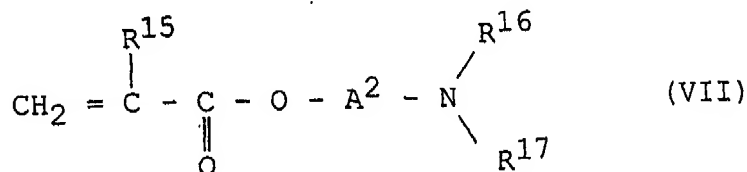
15 dans laquelle :

- R^{12} représente H ou $-\text{CH}_3$;
- m vaut 0 ou 1 ;
- R^{13} représente un reste alkylène en $\text{C}_1\text{-C}_6$ pouvant être substitué par au moins un halogène ;
- 20 - m vaut 0 ou est un nombre entier de 1 à 11, bornes incluses ;
- R^{14} représente un reste alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_{32}$ pouvant être substitué par au moins un halogène, ou un reste cycloalkyle pouvant être substitué par au
- 25 moins un halogène ;

(F) 0 à 10 parties en poids d'au moins un monomère susceptible d'induire la post-réticulation du copolymère fluoré pendant ou après la formation d'un revêtement dudit copolymère fluoré sur un substrat ; et

30 (G) 0 à 25 parties en poids d'au moins un monomère de formule générale (VII) :

28



5

dans laquelle :

- R^{15} représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle contenant 1 à 4 atomes de carbone ;
- A^2 représente un radical alkylène, linéaire ou ramifié, contenant 1 à 4 atomes de carbone ;
- les symboles R^{16} et R^{17} , identiques ou différents, représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié contenant 1 à 18 atomes de carbone ou un radical hydroxyéthyle ou benzyle, ou R^{16} et R^{17} ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés forment un radical morpholino, pipéridino ou pyrrolidinyle-1.

10

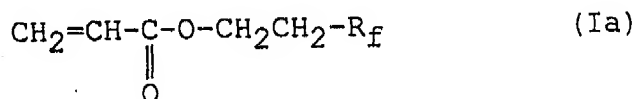
15

2 - Copolymère cationique fluoré selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le ou les monomères (A) représentent 40 à 90 parties en poids pour 100 parties en poids des monomères totaux.

3 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le ou les monomères (A) de formule (I) sont ceux pour lesquels R_f est un radical perfluoroalkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$.

4 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le ou les monomères (A) de formule (I) sont choisis parmi ceux de formule (Ia) :

30



dans laquelle R_f représente un radical perfluoroalkyle en $\text{C}_4\text{-C}_{16}$.

35

5 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que le ou les

monomères (B) représentent 1 à 18 parties en poids pour 100 parties en poids des monomères totaux.

6 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que :

- 5 • le ou les monomères (B) de formule (II) sont choisis parmi ceux pour lesquels :
- R^3 représente H ;
 - R^4 représente $-CH_3$;
 - R^5 représente $-CH_3$ ou benzyle ; et
 - 10 - $X^{1\ominus}$ représente Cl^{\ominus} ;
- le monomère (B) de formule (III) est celui pour lequel :
- R^6 représente H ;
 - R^7 représente $-CH_3$; et
- le ou les monomères (B) de formule (IV) sont choisis
- 15 parmi ceux pour lesquels :
- R^8 représente H ;
 - R^9 représente $-CH_3$;
 - R^{10} représente $-CH_3$ ou benzyle ; et
 - $X^{2\ominus}$ représente Cl^{\ominus} .

20

7 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que le ou les monomères (C) représentent 1 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids des monomères totaux.

25

8 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le ou les monomères (C) sont choisis parmi les acides carboxyliques à insaturation éthylénique et leurs sels, et les monomères sulfonés à insaturation éthylénique et leurs sels.

30

9 - Copolymère cationique fluoré selon la revendication 8, caractérisé par le fait que l'acide carboxylique à insaturation éthylénique est l'acide méthacrylique, et les monomères sulfonés à insaturation éthylénique sont choisis parmi l'acide 2-acrylamido-2-

35

méthylpropanesulfonique et ses sels.

10 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait que le ou les monomères (D) représentent 2 à 10 parties en poids pour 100 parties en poids des monomères totaux.

5 11 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le monomère (D) est l'acétate de vinyle.

10 12 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que le ou les monomères (E) sont choisis parmi l'acrylate de béhényle, le méthacrylate de stéaryle, l'acrylate de méthoxyéthyle et le méthacrylate de méthoxyéthyle.

15 13 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que le ou les monomères (F) sont choisis parmi :

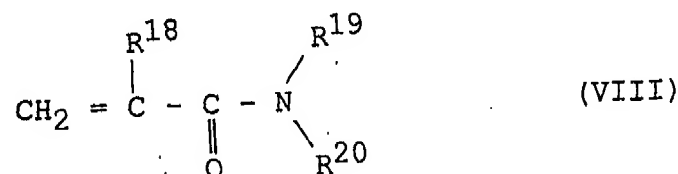
(F1) les monomères silanés à insaturation éthylénique ;

(F2) le (méth)acrylate de 2-hydroxy-3-chloropropyle ;

(F3) les (méth)acrylates à fonction époxy ;

(F4) les monomères de formule (VIII) :

20



25

dans laquelle :

- R¹⁸ représente H ou -CH₃ ; et

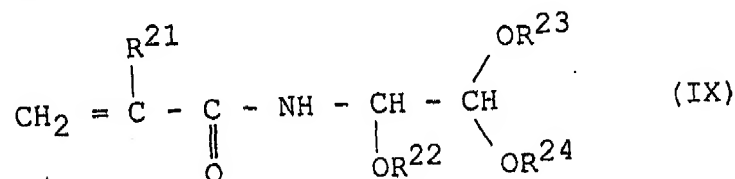
- R¹⁹ et R²⁰, identiques ou différents, représentent chacun indépendamment H, alkyle en C₁-C₅ qui

30

comporte éventuellement un ou plusieurs groupes OH, ou (alcoxy en C₁-C₅)-alkyle en C₁-C₅ ; et

(F5) les monomères de formule (IX) :

35



dans laquelle :

- R^{21} représente H ou $-CH_3$; et
- R^{22} , R^{23} et R^{24} , identiques ou différents, représentent chacun H ou alkyle en C_1-C_4 .

5 14 - Copolymère cationique fluoré selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le monomère (F4) est le N-méthylolacrylamide.

10 15 - Copolymère cationique fluoré selon la revendication 13, caractérisé par le fait que le monomère (F5) de formule (IX) est celui pour lequel :

- R^{21} et R^{22} représentent chacun H ; et
- R^{23} et R^{24} représentent chacun $-CH_3$.

15 16 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que le monomère (G) de formule (VII) est le méthacrylate de diméthylaminoéthyle.

20 17 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait qu'il a été obtenu par copolymérisation en émulsion dans au moins un solvant organique miscible avec l'eau, ladite copolymérisation pouvant avoir été suivie par une étape de distillation de solvant afin d'obtenir une émulsion dans l'eau sans solvant organique.

25 18 - Copolymère cationique fluoré selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait qu'il a été obtenu par copolymérisation en solution dans un solvant organique ou un mélange de solvants organiques miscible à l'eau, et étant suivie d'une étape de dilution par une solution aqueuse d'un acide minéral ou organique, ladite
30 étape pouvant être réalisée en présence de peroxyde d'hydrogène ou avoir été suivie d'un traitement au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène.

35 19 - Application du copolymère cationique fluoré tel que défini à l'une des revendications 1 à 18 pour le traitement oléophobe et hydrophobe de substrats solides, en particulier des papiers et cartons.

20 - Application selon la revendication 19 à la surface d'un papier à raison de 0,05 à 0,2% de fluor par rapport au poids du papier.

21 - Application selon la revendication 19 dans la
5 masse d'une pâte à papier à raison de 0,2 à 0,4% de fluor par rapport au poids de pâte.

22 - Substrat solide comprenant au moins un copolymère fluoré tel que défini à l'une des revendications 1 à 18.

10 . 23 - Substrat solide selon la revendication 22 caractérisé par le fait qu'il s'agit de papier ou de carton.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
PCT/FR 01/02457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F220/22 C08F220/34 D06M15/277

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category * Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages

Relevant to claim No.

A	EP 0 714 921 A (ELF ATOCHEM) 5 June 1996 (1996-06-05)
A	FR 2 756 290 A (ELF ATOCHEM) 29 May 1998 (1998-05-29) cited in the application
A	DE 44 26 537 A (BAYER AG) 1 February 1996 (1996-02-01)

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 November 2001

Date of mailing of the international search report

29/11/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/FR 01/02457

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 714921	A	05-06-1996	FR 2727417 A1	31-05-1996
			AT 158313 T	15-10-1997
			CA 2163712 A1	30-05-1996
			CN 1131679 A	25-09-1996
			DE 69500730 D1	23-10-1997
			DE 69500730 T2	26-03-1998
			EP 0714921 A1	05-06-1996
			ES 2109065 T3	01-01-1998
			JP 8225620 A	03-09-1996
			US 5798415 A	25-08-1998
FR 2756290	A	29-05-1998	FR 2756290 A1	29-05-1998
			AT 200787 T	15-05-2001
			DE 69704671 D1	31-05-2001
			DE 69704671 T2	20-09-2001
			EP 0941260 A1	15-09-1999
			ES 2157603 T3	16-08-2001
			WO 9823657 A1	04-06-1998
			JP 2001504546 T	03-04-2001
			US 6111043 A	29-08-2000
DE 4426537	A	01-02-1996	DE 4426537 A1	01-02-1996
			CA 2154529 A1	28-01-1996
			EP 0701020 A2	13-03-1996
			FI 953557 A	28-01-1996
			JP 8059751 A	05-03-1996
			US 5558940 A	24-09-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Organisation internationale No
PCT/FR 01/02457

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F220/22 C08F220/34 D06M15/277

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F D06M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 714 921 A (ELF ATOCHEM) 5 juin 1996 (1996-06-05)	
A	FR 2 756 290 A (ELF ATOCHEM) 29 mai 1998 (1998-05-29) cité dans la demande	
A	DE 44 26 537 A (BAYER AG) 1 février 1996 (1996-02-01)	

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 novembre 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/11/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Cauwenberg, C

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Del internationale No
PCT/FR 01/02457

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 714921	A	05-06-1996	FR	2727417 A1	31-05-1996
			AT	158313 T	15-10-1997
			CA	2163712 A1	30-05-1996
			CN	1131679 A	25-09-1996
			DE	69500730 D1	23-10-1997
			DE	69500730 T2	26-03-1998
			EP	0714921 A1	05-06-1996
			ES	2109065 T3	01-01-1998
			JP	8225620 A	03-09-1996
			US	5798415 A	25-08-1998
FR 2756290	A	29-05-1998	FR	2756290 A1	29-05-1998
			AT	200787 T	15-05-2001
			DE	69704671 D1	31-05-2001
			DE	69704671 T2	20-09-2001
			EP	0941260 A1	15-09-1999
			ES	2157603 T3	16-08-2001
			WO	9823657 A1	04-06-1998
			JP	2001504546 T	03-04-2001
			US	6111043 A	29-08-2000
DE 4426537	A	01-02-1996	DE	4426537 A1	01-02-1996
			CA	2154529 A1	28-01-1996
			EP	0701020 A2	13-03-1996
			FI	953557 A	28-01-1996
			JP	8059751 A	05-03-1996
			US	5558940 A	24-09-1996